PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

11-281985

(43) Date of publication of application: 15.10.1999

(51)Int.CI.

G02F 1/1339

(21)Application number: 10-082015

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing: 27.03.1998

(72)Inventor: ISHIMARU NAOHIKO

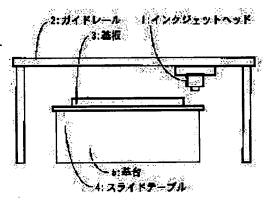
TAMAI KIYOSHI

(54) SPACER DISCHARGING METHOD AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To accurately arrange spacers by using the ink-jet method and to manufacture a liquid crystal display element with a good productivity by using an ink mixed with a solvent having a boiling point of a specific value or higher and spacers, and heating a substrate temperature to a specific temperature or above.

SOLUTION: This method for discharging granular spacers by using an inkjet head 1 on a substrate 3, an ink prepared by mixing a solvent having a boiling point of $\geq 100^\circ$ C and the spacers is used, and the spacers are scattered while heating the substrate to $\geq 60^\circ$ C. By defining the boiling point of the solvent as $\geq 100^\circ$ C the possibility of spacer discharge failure caused by volatilization and the reduction of the solvent near an ink-jet head nozzle is extremely reduced. As a result, stable discharge becomes possible for a long time. Moreover, the heating temperature of the substrate should be 60° C or higher, and the effect is large if the substrate is heated to -40° C to 130° C higher than the boiling point of the solvent.



LEGAL STATUS

[Dat of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Dat of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by th use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2. **** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The spacer ***** method characterized by sprinkling a spacer while heating the substrate temperature which sprinkles a spacer at 60 degrees C or more using the ink with which the boiling point mixed a solvent and a spacer 100 degrees C or more in the ** spacer ***** method which breathes out a granular spacer on a substrate using ink-jet equipment.

[Claim 2] The spacer ***** method according to claim 1 for heating substrate temperature at -40 degrees C - 130 degrees C to the boiling point of the solvent used for an ink jet.

[Claim 3] The spacer ***** method according to claim 1 or 2 the surface tension in the ordinary temperature of the ink used for an ink jet uses the ink of 35 - 50 dyn/cm.

[Claim 4] It sets for the liquid crystal display element which the substrate by which orientation processing of the couple was carried out was made to counter, and pinched liquid crystal and the granular spacer in the meantime, and, for a spacer, claims 1-3 are the liquid crystal display elements characterized by being supplied by the ink-jet method by the method of a publication either.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caus d by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention] [0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the liquid crystal display element manufactured using the spacer regurgitation method and it which carry out the regurgitation of the spacer on a substrate using ink-jet equipment.

[0002]

[Description of the Prior Art] Display devices, such as a liquid crystal display element, arrange the spacer of a globular shape and fibrous ** between substrates, in order to keep the gap of a substrate constant. The wet method which this spacer distributes a spacer to a solvent and is sprinkled by the spray method etc. on a substrate using spacer spraying equipment like an atomizer, and the dry process sprinkled while preventing condensation by making it a spacer electrified were known conventionally. thus, the sprinkled spacer -- condensation and spraying nonuniformity -- being generated -- easy -- display nonuniformity -- lengthening -- a lifting -- it was and had flume ********
[0003] For this reason, even if there is spraying nonuniformity, in order to maintain a substrate gap, there was an inclination which sprinkles a lot more than required. However, when many spacers were sprinkled, the amount of optical omissions will increase, and when many especially condensation of a spacer was produced, it came to be conspicuous and it had the trouble that display grace fell.

[0004] In addition, the method of arranging a spacer to a position by print processes, such as screen-stencil and flexographic printing, is also proposed. According to this method, since the arrangement position of a spacer can be specified, it is the necessary minimum amount of spacers, and ends, and a problem, such as condensation of a spacer, is not produced, either. However, since each print processes were contact processes, the direct printing version will touch the front face which carried out orientation processing, and it was easy to produce the problem of producing poor orientation. Moreover, since the inclination which uses a solvent with high viscosity was high, it also had the trouble that a solvent could not volatilize easily.

[0005] For this reason, supplying a spacer to a specific position, using a dispenser and ink-jet equipment as a method of arranging to a position is proposed. In this case, the solvent used with the liquid crystal itself and the conventional wet method was used as a solvent for ink jets as it was.

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in using liquid crystal, it produces the need of advanced management being needed to an impurity, and carrying out a delicate temperature control for an ink-jet head since viscosity is high. Furthermore, whenever liquid crystal's being supplied in an ink-jet head and its piping and the liquid crystal of a liquid crystal cell to be used changed, contents needed to be washed, and it also had the trouble that the amount which becomes the futility of liquid crystal increased considerably.

[0007] Surface tension was used by quick-drying [less than 100-degree C], and the solvent of 20 or less dyn/cm was used for the boiling point consisting mainly of ** propyl alcohol, chlorofluocarbon, etc. generally when using the solvent used with the conventional wet method as it is in ordinary temperature. In this case, dryness became quick on the outskirts of a nozzle of an ink-jet head, and the spacer adhered around the nozzle and it was easy to produce producing a gap of a discharge direction.

[0008] Furthermore, since surface tension was small when it breathed out on the orientation film by which orientation processing was carried out, after a spacer's reaching the target, liquid spread greatly, and there was also an inclination for a spacer style to be carried out and for impact position precision to become bad. Since the shading film is prepared between pixels in the case of electrochromatic display display, although it is desirable that a spacer can be arranged into a shading film portion, it is easy to increase the rate which a spacer protrudes from this shading film portion.

[0009] For this reason, it is possible to arrange one piece at equal intervals [each] also in spacer supply by the ink-jet

method. However, since the required number of a spacer is decided by the target liquid crystal display element, many spacers will be arranged also to the pixel field which displays.

[0010] For this reason, in the spacer ***** method by the ink-jet method, the ink-jet **** property has been improved, and the impact position precision of a spacer has been improved, and the spacer ***** method for being hard to have a bad influence on the stacking-tendency ability of an orientation film was desired.

[0011] this invention solves these problems, arranges a spacer correctly using the ink-jet method, and aims at manufacturing the high liquid crystal display element of display grace with sufficient productivity. [0012]

[Means for Solving the Problem] this invention offers the spacer regurgitation method characterized by sprinkling a spacer, heating the substrate temperature which sprinkles a spacer at 60 degrees C or more using the ink with which the boiling point mixed a solvent and a spacer 100 degrees C or more in the spacer regurgitation method which carries out the regurgitation of the granular spacer on a substrate using ink-jet equipment.

[0013] Moreover, the spacer regurgitation method of heating the substrate temperature at -40 degrees C - 130 degrees C to the boiling point of the solvent used for an ink jet, and the spacer regurgitation method that the surface tension in the ordinary temperature of the ink used for those ink jets uses the ink of 35 dyn/cm - 50 dyn/cm are offered. [0014] Furthermore, in the liquid crystal display element which the substrate by which orientation processing of the couple was carried out was made to counter, and pinched liquid crystal and the granular spacer in the meantime, the liquid crystal display element characterized by supplying the spacer by those ink-jet methods is offered.

[Embodiments of the Invention] In this invention, a substrate is heated using ink-jet equipment in the ** case which breathes out the granular spacer which adjusts the substrate gap of a liquid crystal display element on a substrate. Poor **** can be made hard for a solvent not to volatilize quickly superfluously and to produce at the time of ** breathed out by the ink jet, since a solvent with high surface tension can be used by this. Moreover, after ink's reaching a substrate, ink volatilizes promptly by the heated substrate.

[0015]

[0016] <u>Drawing 1</u> is the front view of the example of representation of the spacer **** equipment used for this invention. The slide table on which the guide rail to which an ink-jet head moves 1 and the ink-jet head 1 moves 2, and 3 put a substrate in <u>drawing 1</u>, and 4 puts a substrate 3, and 5 show the pedestal which carries a slide table. In this invention, a substrate 3 is heated by the heating means which is not illustrated.

[0017] With the equipment of this drawing, the ink-jet head 1 moves a guide rail 2. That is, the regurgitation of the spacer is carried out, moving to the longitudinal direction of drawing. On the other hand, the slide table 4 moves in the depth direction of drawing. Thereby, the regurgitation of the spacer can be carried out to the positions where a substrate is arbitrary. The alignment of a regurgitation position is not restricted to this example, but right and left and movement to the 2-way of depth of the ink-jet head itself may be enabled, and right and left and movement to the 2-way of depth of the slide table itself may be enabled.

[0018] Although this spacer regurgitation equipment is used for various uses, it is desirable to use for the regurgitation equipment of the spacer of a liquid crystal display element especially. With the liquid crystal display element, in order to keep a two substrates gap constant, the spacer is arranged between substrates. Even if it is a STN type liquid crystal display element and this is a TFT type liquid crystal display element, it is used.

[0019] Things of well-known composition, such as what is made to evaporate a solution by the thing and heating which are driven by the piezoelectric device, and is driven, can be used for the ink-jet head used by this invention. For the ** reason which breathes out the spacer of a big path, i.e., a solid, in this invention unlike usual coloring ink, the type by the piezoelectric device to drive is more desirable.

[0020] The number of the nozzles of an ink-jet head one, and they can use what put the or more dozens nozzle in order. Since **** from each nozzle is controllable by the ink-jet head, it sees from productivity and is desirable to arrange a spacer using the ink-jet head which usually has many nozzles.

[0021] From the nozzle of an ink-jet head, the spacer used by this invention can be used, if it is the spacer of the path in which **** is possible. Although the paths of a spacer differ from the purpose of use, in the case of a liquid crystal display element, they are usually set to about 2-20 micrometers. Although the product made from plastics is typical as the quality of the material of a spacer, if granular, the thing made from glass or a ceramic can also be used. A diameter and height can use an equal etc. for the spacer in this invention mostly by the shape of a spherical thing and a cylinder. [0022] In this invention, this spacer can use what may be breathed out one piece by 1 time of ****, and is breathed out two or more pieces. Especially when two or more pieces are breathed out, ****** breathed out so that it may be arranged on the shading film arranged between pixels is desirable.

[0023] <u>Drawing 2</u> is the plan showing the situation which has arranged the spacer ideally on a substrate by the method of this invention. In <u>drawing 2</u>, the shading film which fills the gap between the pixels from which 11 becomes a pixel

and 12 becomes the non-display section, and 13 show the spacer.

[0024] As for a spacer, in this invention, it is fundamentally desirable to be arranged at the non-display sections other than the pixel used for a display. Since the line breadth of that this is making the spacer breathe out by the ink-jet method and a shading film is narrow, it is because it is difficult to prevent completely that some spacers enter in the pixel used for a display. Although a spacer is the most desirable if it can be arranged only at the non-display sections other than the pixel used for a display, if it is made to be arranged at the non-display section, deterioration of display grace has few 80% or more of spacers.

[0025] The pixel used for this display means the portion to which the electrode has countered and a display is intentionally changed according to the impression state of voltage. In the display by the usual dot matrix, a pixel is a rectangle-like, and the non-display section is formed so that the circumference may be surrounded. Moreover, when there are active elements, such as TFT, also usually let the portion be the non-display section. In addition, since a spacer may not be arranged in order to prevent breakage of the active element by pressurization into an active element portion, that a spacer is arranged in that case will call it the portion which is the non-display section and does not have an active element.

[0026] In order to raise the contrast ratio of a display, as for this non-display portion, it is desirable to make it covered by the shading film. Since the leakage of the light by condensation is not in sight if a shading film is in the non-display section even if it breathes out two or more spacers simultaneously, and a spacer condenses and is arranged in this invention, it is desirable. By the following explanation, it explains that a shading film is in the non-display section. [0027] In the color STNLCD and the color TFTLCD, as shown in drawing 2, the pixel of RGB3 color is surrounded by the shading film and arranged. [many] ****** which breathes out a spacer in this invention so that a spacer 13 may come on this shading film 12 is desirable. As for this pixel, a shorter side is usually formed in 50-150-micrometer pitch. It is decided by the screen product and the number of pixels arranged in it, in the case of the pixel of RGB3 color, generally three rectangular pixels gather, and this constitutes a square viewing area mostly.

[0028] For example, in a SVGA display, the pitch by the side of about 102 micrometers and a long side is set to about 306 micrometers by 2.1 inches by the pitch by the side of a shorter side. The shading film 12 is formed in the portion surrounding this pixel 11. Patterning of this shading film is carried out in consideration of the patterning precision of an electrode, or the alignment precision of two substrates. If precision is made sweet, since the width of face of a shading film becomes large, the numerical aperture of a pixel will fall and a display will become dark, the width of face of a shading film has the narrower good one within limits allowed. For this reason, generally width of face of a shading film is set to about 10-25 micrometers.

[0029] When the pitch by the side of about 102 micrometers and a long side is set to about 306 micrometers for the pitch by the side of a shorter side when an active element is not prepared by STNLCD, and width of face of a shading film is set to 20 micrometers, the configuration of each pixel is set to 82x286 micrometers, and a numerical aperture becomes about 75%. ** which breathes out a spacer in this invention into the portion in which this shading film was prepared.

[0030] In this case, it is desirable to make the portion which the shading film intersects the shape of T character and in the shape of a cross joint breathe out a spacer. In the example of this <u>drawing 2</u>, the rectangular pixel is arranged repeatedly vertically and horizontally. That is, the line of a shading film is formed in a straight line vertically and horizontally in the shape of a grid, respectively. It is desirable that a spacer is arranged at the portion which this shading film intersects in the shape of a cross joint. If the ink-jet method is used, the control which arranges a spacer near [this] the portion is easy.

[0031] If above STNLCD is taken for an example in the case of <u>drawing 2</u> and an ink-jet head will be scanned to the longitudinal direction of <u>drawing 2</u>, the pitch of the nozzle of an ink-jet head is good at 306 micrometers. For this reason, arrangement of a spacer can be performed with a few nozzle and productivity is good. That there are few these nozzles also becomes that possibility that poor **** will arise decreases, and yield's improves.

[0032] That is, the ink-jet head can be scanned in the direction of a shorter side of a pixel, i.e., the longitudinal direction of <u>drawing 2</u>, and a spacer can be made to breathe out using the ink-jet head which set the pitch of a nozzle to 306 micrometers as an ink-jet head.

[0033] In addition, the ink-jet head which fixed the pitch of a nozzle to 306 micrometers as an ink-jet head in this case may be used, and to a scanning direction, it inclines, an ink-jet head is arranged, and you may make it scan it using the thing of a pitch longer than it.

[0034] In this invention, in case the regurgitation of this spacer is carried out, the substrate is heated at 60 degrees C or more. This is because the solvent whose dryness whose boiling point is high and is not not much quick can be used as a solvent of the regurgitation liquid used in order to carry out the regurgitation of the spacer by the ink-jet method. By heating the substrate, the ink of entering [which was breathed out] a spacer is promptly dried, even if the boiling point

of the used solvent is high. And there is also little risk of solvents decreasing in number near the nozzle of an ink-jet head, and producing the poor spacer regurgitation.

[0035] In this invention, since the boiling point uses the ink of a solvent 100 degrees C or more, heating temperature of this substrate is made into 60 degrees C or more. When the boiling point of this solvent is made into a mixed solvent, the boiling point of the solvents of all principles is made into 100 degrees C or more. But very much, amount use may be carried out or the less than 100-degree C matter may be contained for the boiling point about the matter below [of small quantity, for example, ink,] 5wt% used in additive.

[0036] In this invention, the possibility by a solvent volatilizing and decreasing near the nozzle of an ink-jet head, that spacer **** is poor decreases greatly by making the boiling point of a solvent into 100 degrees C or more. For this reason, **** by which the long time was stabilized becomes possible.

[0037] Furthermore, if it heats at -40 degrees C - 130 degrees C to the boiling point of each solvent of the solvent which is 60 degrees C or more and is used for an ink jet, the effect of the heating temperature of a substrate is more large. Moreover, it is desirable as this ink that the surface tension in ordinary temperature uses the ink of 35 - 50 dyn/cm, in view of the stability of the ink jet in ordinary temperature. Even if this continues **** for a long time, it is hard to produce poor **** and productivity is high.

[0038] Moreover, when the surface tension in the ordinary temperature of ink considers as the range of 35 - 50 dyn/cm, **** time stabilized further can be lengthened as compared with the case where the boiling point of a solvent is only made into 100 degrees C or more.

[0039] Although it can be used if the above-mentioned property is satisfied as this solvent, as an organic solvent, ethylene glycol, an ethylene glycol monomethyl ether, an ethylene glycol monobutyl ether, etc. are illustrated preferably, for example. Moreover, in mixing more than one and using, the boiling point of all solvents uses a thing 100 degrees C or more.

[0040] Moreover, in this invention, although only an organic solvent is an enable, as for this ink, it is desirable to use water as the base fundamentally, and it mixes and uses such an organic solvent for water. What is necessary is just to define the weight ratio of water and an organic solvent experimentally suitably in consideration of a rate of drying or ****** by about water / organic-solvent =95/5:50/50.

[0041] The ratio of a spacer and the other ink should just be suitably set up from the nozzle of an ink-jet head in the range in which **** is possible. Although this changes also by the path of a spacer, it is usually made into about 0.05 - 5 % of the weight.

[0042] In addition, the ink with which this spacer was mixed may add the adhesives used for pasting up the spacer other than a spacer, an organic solvent, and water on a substrate side, the dispersant which improves dispersibility. When these are mixed, it is desirable to make it the surface tension of the mixed solvent serve as 35 - 50 dyn/cm. In addition, having called ink by this invention has called ink ***** breathed out by the ink-jet method, and it does not ask whether the coloring agent is mixed during composition.

[0043] Although the spacer ***** method of this invention is used for the use which sprinkles a spacer and is usable to various display devices, a touch switch, etc., it is suitable for a liquid crystal display element. It is suitable for manufacture of the liquid crystal display element which has arranged the shading film between pixels especially. Hereafter, the example applied to manufacture of a liquid crystal display element is explained.

[0044] The substrate in which active elements, such as a substrate in which the electrode was prepared, a substrate by which the orientation film was formed on it, a substrate in which the light filter and the shading film were formed, and TFT, were formed as a substrate of a liquid crystal display element, and the substrate in which those members compounded and were formed further can be used.

[0045] In the case of a liquid crystal display element, the orientation film of the organic resin system of a non-hydrophilic property represented by the polyimide is used in many cases. In this case, as for the solution made together with a spacer, it is desirable that many water with high surface tension shall be included as much as possible.
[0046] A liquid crystal display element piles up two substrates, and is formed. For this reason, the spacer of this invention is arranged by the ink-jet method at the substrate which is usually one side. And it piles up with the substrate of another side and a liquid crystal display element is produced. As for ***** which breathes out a spacer, it is desirable to consider as the substrate of the side in which the shading film was formed from the point of alignment.

[Example] As Example 1 - example 3 (example, example of comparison) spacer **** equipment, equipment as shown in <u>drawing 1</u> was used, and a CCD camera and the fiberscope light source were prepared for the surveillance. As a substrate, the light-filter substrate of 12.1 inch SVGA size was prepared. This light-filter substrate formed the shading film and light filter of a chromium system on the glass substrate, formed the insulator layer of a resin, should carry out patterning of the transparent electric conduction film by ITO, and should form the orientation film of a polyimide on it.

[0048] It was referred to as water / ethylene-glycol-monobutyl-ether (EGMBE) =90 / 10 (weight ratio) as ink containing a ** spacer breathed out by the ink-jet method. The boiling point of 100 degrees C and an ethylene glycol monobutyl ether of the boiling point of water was 171 degrees C. The surface tension of this mixed solvent was 45.4 dyn/cm.

[0049] the globular form spacer of the product [solvent / this] made from the plastics of the diameter of 4 micrometer -- 0.5wt(s)% -- it mixed and considered as ink, and **** was performed so that five spacers might adhere near the point that a shading film crosses like <u>drawing 2</u>, by the ink-jet method, respectively The substrate in this case was maintained at 170 degrees C (Example 1), 100 degrees C (Example 2), and ordinary temperature (Example 3), and **** was performed. There was no stability of this **** with regards to substrate temperature, and **** was possible for it for a long time. Since a **** life (time for stable **** to continue) has the same ink, it is equivalent, Example 1, Example 2, and Example 3 represent it, and Example 1 is shown in Table 1.

[0050] As a substrate which counters a light-filter substrate, patterning of the transparent electric conduction film by ITO was carried out on the glass substrate, and the thing in which the orientation film of a polyimide was formed on it was prepared. These two substrates have been arranged so that an orientation film side may counter, the seal of the circumference was carried out by the sealant, liquid crystal was poured in, and the color STNLCD was created. The result which measured the specific resistance of the liquid crystal at the time of considering as a liquid crystal display element is shown in Table 2 using the substrate which changed this substrate heating temperature. It sets to Table 2 and, for "O", specific resistance is 10-10. More than omegacm, as for "**", specific resistance shows a 10-90hmcm base, and, as for "x", specific resistance shows under 10-90hmcm.

[0051] Consequently, when specific resistance became quite low and observed under a microscope in the example which held the substrate in ordinary temperature, it was the situation which becomes nonuniformity and is in sight for the diameter of about about 60 micrometers. Since volatilization of a solvent was overdue, this is considered because the orientation film produced the bad influence in contamination or the orientation state.

[0052] Example 4 - 10 (example, example of comparison) ink composition (except for a spacer) are changed, and the result which measured the **** life (time) for the stability of **** is shown in Table 1. In addition, in Table 1, the meaning of each cable address of the solvent of ink composition is as follows, and surface tension shows the surface tension (dyn/cm) of ink composition. Moreover, the surfactant (dodecylbenzenesulfonic acid) of ink composition of Example 8 and Example 9 is not a solvent but an additive currently used in order to adjust surface tension.

[0053] IPA: Isopropyl alcohol (boiling point of 82.3 degrees C)

EG: Ethylene glycol (boiling point of 197 degrees C)

EGMBE: Ethylene glycol monobutyl ether (boiling point of 171 degrees C)

EGMME: Ethylene glycol MONOMECHI ether (boiling point of 124 degrees C)

[0054] By using the ink using the solvent 100 degrees C or more, a **** life becomes long and productivity improves so that clearly also from this result. Especially, surface tension in ordinary temperature can be lengthened remarkable by using the ink of 35 - 50 dyn/cm.

[0055]

[Table 1]

例		インク組成(重量比)	表面張力	吐出寿命
1	実施例	水/EGMBE=90/10	45. 2	11. 5
4	比較例	水/IPA=30/70	_	0.5
5	比較例	水/IPA=80/20	24. 3	1. 2
6	実施例	水/EG=90/10	47. 2	15.0
7	実施例	水/EGMME=90/10	43.1	8. 7
8	実施例	水/界面活性剤=99.8/0.2	45. 2	6.7
9	実施例	水/界面活性剤=98/2	25.3	3. 1
10	実施例	水 =100	68.5	3. 0

例		基板加熱	比抵抗
1	実施例	170℃	0
2	実施例	100℃	Δ
3	比較例	25℃	×

[0057]

[Effect of the Invention] Since a spacer is sprinkled according to the spacer ***** method of this invention, heating the substrate temperature to which the boiling point sprinkles a spacer using the ink which mixed a solvent and a spacer 100 degrees C or more at 60 degrees C or more, it can lengthen, the **** life, i.e., the mass-production time, of the spacer by the ink-jet method, and productivity becomes high.

[0058] Moreover, since the substrate is heated in spite of it, volatilization of a solvent is performed promptly and there are few bad influences to the orientation film of a liquid crystal display element etc. Viscosity is high, and it is hard to move the breathed-out spacer and is especially easy to arrange a spacer to a position by using the ink of specific surface tension.

[0059] Since many spacers can be arranged into the shading film portion on the substrate and a spacer is hardly arranged in the pixel used for a display by this, optical leakage decreases and a contrast ratio improves. this invention is a book.

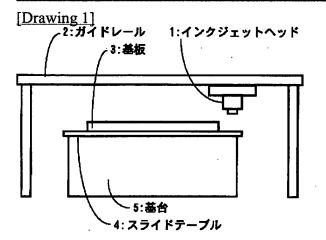
[Translation done.]

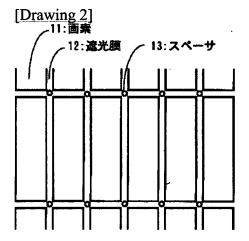
* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the us of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS





[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-281985

(43)公開日 平成11年(1999)10月15日

(51) Int.Cl.6

識別記号

G 0 2 F 1/1339

500

FΙ

G 0 2 F 1/1339

500

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 6 頁)

(21)出願番号

特顯平10-82015

(22)出願日

平成10年(1998) 3月27日

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 石丸 直彦

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72)発明者 玉井 喜芳

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

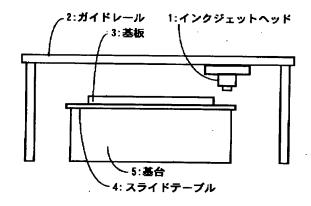
旭硝子株式会社内

(54) 【発明の名称】 スペーサ吐出方法及び液晶表示素子

(57)【要約】

【課題】インクジェット法を用いたスペーサ吐出方法 で、安定して長時間の吐出ができ、かつ、表示に悪影響 を与えないスペーサ供給を行う。

【解決手段】水/エチレングリコールのような沸点が100℃以上の溶媒とスペーサとを混合したインクを用い、スペーサを散布する基板温度を60℃以上に加熱しながら、インクジェット法により所定の位置にスペーサを散布する。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】インクジェット装置を用いて基板上に粒状 のスペーサを吐出するスペーサ吐出方法において、沸点 が100℃以上の溶媒とスペーサとを混合したインクを 用い、スペーサを散布する基板温度を60℃以上に加熱 しながら、スペーサを散布することを特徴とするスペー サ吐出方法。

【請求項2】 基板温度をインクジェットに使用する溶媒 の沸点に対して、-40℃~130℃に加熱する請求項 1記載のスペーサ吐出方法。

【請求項3】インクジェットに使用するインクの常温で の表面張力が35~50dyn/cmのインクを使用す る請求項1又は2記載のスペーサ吐出方法。

【請求項4】一対の配向処理された基板を対向させてそ の間に液晶及び粒状のスペーサを挟持した液晶表示素子 において、スペーサが請求項1~3のいずれか記載の方 法でインクジェット法で供給されていることを特徴とす る液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット装 置を用いて基板上にスペーサを吐出するスペーサ吐出方 法及びそれを用いて製造した液晶表示素子に関する。

[0002]

【従来の技術】液晶表示素子等の表示素子は、基板の間 隙を一定に保つために、基板間に球状、繊維状等のスペ ーサを配置している。従来このスペーサは、スペーサを 溶媒に分散して霧吹きのようなスペーサ散布装置を用い て基板上にスプレー法等で散布される湿式法と、スペー サに静電気を帯びさせることにより凝集を防ぎながら散 30 布する乾式法とが知られていた。このようにして散布し たスペーサは、凝集や散布ムラを生じやすく、表示ムラ を引き起こしやいという問題点を有していた。

【0003】このため、散布ムラがあっても基板間隙を 保つために、必要以上にたくさん散布をする傾向があっ た。しかし、スペーサを多く散布すると、光抜け量が増 加することになり、特にスペーサの凝集を多く生じると それが目立つようになり表示品位が低下するという問題 点を有していた。

の印刷法でスペーサを所定の位置に配置するという方法 も提案されている。この方法によれば、スペーサの配置 位置を規定できるので、必要最小限のスペーサ量です み、スペーサの凝集というような問題も生じない。しか し、印刷法はいずれも接触法であるので、配向処理をし た表面に直接印刷版が触れることになり、配向不良を生 じさせるという問題を生じやすかった。また、粘度の高 い溶媒を使用する傾向が高いので、溶媒が揮発しにくい という問題点も有していた。

る方法として、ディスペンサやインクジェット装置を用 いて特定の位置に供給することが提案されている。その 場合、液晶自身や従来の湿式法で用いられた溶媒をその ままインクジェット用の溶媒として使用されていた。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】しかし、液晶を用いる 場合には、不純物に対して高度の管理が必要になり、か つ粘度が高いのでインクジェットヘッドを微妙な温度調 整をする必要を生じる。さらに、インクジェットヘッド 10 内及びその配管内に液晶が供給されること、及び、使用 する液晶セルの液晶が変わる度に中味を洗浄する必要が あり、液晶の無駄になる量がかなり多くなるという問題 点も有していた。

【0007】従来の湿式法で用いられた溶媒をそのまま 使用する場合には、一般的に磯プロピルアルコールやフ ロン等を中心とした沸点が100℃未満の速乾性で、表 面張力が常温で20 d y n/c m以下の溶媒が用いられ た。その場合、インクジェットヘッドのノズル周辺で乾 燥が速くなり、ノズル周辺にスペーサが付着したり、吐 20 出方向のずれを生じてしまうことが生じやすかった。

【0008】さらに、配向処理された配向膜上に吐出し た場合、表面張力が小さいので、スペーサが着弾後に液 が大きく広がってしまい、スペーサ流されて着弾位置精 度が悪くなる傾向もあった。カラー液晶表示装置の場 合、画素間に遮光膜を設けているので、遮光膜部分にス ペーサを配置できることが好ましいが、この遮光膜部分 からスペーサがはみ出す割合が増加しやすい。

【0009】このため、インクジェット法でのスペーサ 供給においても1個ずつ等間隔に配置していくことが考 えられる。しかし、スペーサの必要数は目的の液晶表示 素子によって決まるので、多数のスペーサを表示を行う 画素領域にも配置することになる。

【0010】このため、インクジェット法によるスペー サ吐出方法において、インクジェット吐出特性を改善し て、かつスペーサの着弾位置精度を改善して、配向膜の 配向性能に悪影響を与えにくいスペーサ吐出方法が望ま れていた。

【0011】本発明は、これらの問題を解決し、インク ジェット法を用いて正確にスペーサを配置し、表示品位 【0004】この他にスクリーン印刷、フレキソ印刷等 40 の高い液晶表示素子を生産性良く製造することを目的と したものである。

[0012]

【課題を解決するための手段】本発明は、インクジェッ ト装置を用いて基板上に粒状のスペーサを吐出するスペ ーサ吐出方法において、沸点が100℃以上の溶媒とス ペーサとを混合したインクを用い、スペーサを散布する 基板温度を60℃以上に加熱しながら、スペーサを散布 することを特徴とするスペーサ吐出方法を提供する。

【0013】また、その基板温度をインクジェットに使 【0005】このため、スペーサを所定の位置に配置す 50 用する溶媒の沸点に対して、-40℃~130℃に加熱

するスペーサ吐出方法、及び、それらのインクジェット に使用するインクの常温での表面張力が35dyn/c m~50dyn/cmのインクを使用するスペーサ吐出 方法を提供する。

【0014】さらに、一対の配向処理された基板を対向 させてその間に液晶及び粒状のスペーサを挟持した液晶 表示素子において、スペーサがそれらのインクジェット 法で供給されていることを特徴とする液晶表示素子を提 供する。

[0015]

【発明の実施の形態】本発明では、インクジェット装置 を用いて、基板上に液晶表示素子の基板間隙を調整する 粒状のスペーサを吐出する際に、基板を加熱する。これ により、表面張力が高い溶媒を使用できるので、インク ジェットで吐出するときには、溶媒が不必要に速く揮発 しなく、吐出不良を生じにくくすることができる。ま た、基板にインクが着弾後は、加熱された基板によりイ ンクが速やかに揮発する。

【0016】図1は、本発明に用いるスペーサ吐出装置 の代表例の正面図である。図1において、1はインクジ 20 を埋める遮光膜、13はスペーサを示している。 エットヘッド、2はインクジェットヘッド1が移動する ガイドレール、3は基板、4は基板3を載せるスライド テーブル、5はスライドテーブルを載せる基台を示す。 本発明では、基板3は図示されていない加熱手段により 加熱される。

【0017】この図の装置では、インクジェットヘッド 1がガイドレール2を移動する。すなわち、図の左右方 向に移動しながらスペーサを吐出する。一方、スライド テーブル4が図の奥行き方向に移動する。これにより、 基板の任意の位置にスペーサを吐出できる。吐出位置の 30 い。 位置合わせはこの例に限られず、インクジェットヘッド 自体が左右及び奥行きの2方向に移動可能にされていて もよく、スライドテーブル自体が左右及び奥行きの2方 向に移動可能にされていてもよい。

【0018】このスペーサ吐出装置は、種々の用途に使 用されるが、特に液晶表示素子のスペーサの吐出装置に 用いることが好ましい。液晶表示素子では、2枚の基板 間隙を一定に保つためにスペーサを基板間に配置してい る。これはSTN型液晶表示素子であっても、TFT型 液晶表示素子であっても使用されている。

【0019】本発明で使用されるインクジェットヘッド は、圧電素子により駆動されるものや加熱により溶液を 気化させて駆動されるもの等公知の構成のものが使用で きる。本発明では通常の着色インクとは異なり、大きな 径のスペーサ、すなわち固形物を吐出するため、圧電素 子による駆動するタイプの方が好ましい。

【0020】インクジェットヘッドのノズルは1個でも よく、数十以上ノズルを並べたものでも使用できる。イ ンクジェットヘッドでは個々のノズルからの吐出を制御 できるので、通常は多数のノズルを有するインクジェッ 50 まれて多数配置されている。本発明では、この遮光膜 1

トヘッドを用いて、スペーサを配置していくことが生産 性から見て好ましい。

【0021】本発明で使用されるスペーサは、インクジ エットヘッドのノズルから吐出可能な径のスペーサであ れば使用できる。スペーサの径は使用目的より異なる が、液晶表示素子の場合には、通常2~20μm程度と される。スペーサの材質としてはプラスチック製が代表 的なものであるが、粒状のものであれば、ガラスやセラ ミック製のものも使用できる。本発明におけるスペーサ 10 には、球状のもの、円筒状で直径と高さがほぼ等しいも のなどが使用できる。

【0022】本発明では、このスペーサが1回の吐出で 1個吐出されるものでもよいし、2個以上吐出されるも のでも使用できる。2個以上吐出される場合には、特に 画素間に配置される遮光膜上に配置されるように吐出す ることが好ましい。

【0023】図2は、本発明の方法でスペーサを基板上 に理想的に配置した状況を示す平面図である。図2にお いて、11は画素、12は非表示部になる画素間の間隙

【0024】本発明では、スペーサは基本的には表示に 使用される画素以外の非表示部に配置されることが好ま しい。これは、スペーサをインクジェット法で吐出させ ていること及び遮光膜の線幅が狭いことから、表示に使 用される画素内に一部のスペーサが入り込むのを完全に 防止することは難しいためである。スペーサは表示に使 用される画素以外の非表示部にのみ配置されるようにで きれば最も好ましいが、80%以上のスペーサが非表示 部に配置されるようにされれば、表示品位の低下は少な

【0025】この表示に使用される画素とは、電極が対 向していて電圧の印加状態により意図的に表示を変化さ せる部分を意味している。通常のドットマトリクスによ る表示の場合、画素は長方形状でありその周辺を囲むよ うに非表示部が形成されている。また、TFT等の能動 素子がある場合には、その部分も通常は非表示部とされ る。なお、能動素子部分には加圧による能動素子の破損 を防ぐためにスペーサを配置しないこともあるので、そ の場合にはスペーサが配置されるのは非表示部でかつ能 40 動素子のない部分ということになる。

【0026】この非表示部分は、表示のコントラスト比 を上げるために遮光膜に覆われるようにすることが好ま しい。本発明では、2個以上のスペーサを同時吐出して スペーサが凝集して配置されても、非表示部に遮光膜が あれば、凝集による光の漏れが見えないので好ましい。 以下の説明では、非表示部に遮光膜があるとして説明す

【0027】カラーSTNLCDやカラーTFTLCD では、図2に示すようにRGB3色の画素が遮光膜に囲

2の上にスペーサ13がくるようにスペーサを吐出する ことが好ましい。この画素は通常短辺が50~150μ mピッチで形成される。これは表示面積とその中に配置 される画素数により決まり、RGB3色の画素の場合に は、一般的には長方形の画素が3個集まってほぼ正方形 の表示領域を構成する。

【0028】たとえば、2. 1インチでSVGA表示の 場合には、短辺側のピッチは約102μm、長辺側のピ ッチは約306μmとなる。この画素11を囲む部分に 遮光膜12が形成されている。この遮光膜は電極のパタ -ニング精度や2枚の基板の位置合わせ精度を考慮して パターニングされる。精度を甘くすると、遮光膜の幅が 広くなり、画素の開口率が低下して表示が暗くなるの で、許される範囲内で遮光膜の幅は狭い方がよい。この ため、遮光膜の幅は一般的には10~25μm程度とさ れる。

【0029】STNLCDで能動素子を設けない場合、 短辺側のピッチを約102μm、長辺側のピッチを約3 06μmとし、遮光膜の幅を20μmとした場合には、 各画素の形状は82×286μmとされ、開口率は約7 5%となる。本発明では、この遮光膜の設けられた部分 にスペーサを吐出する。

【0030】この場合、その遮光膜がT字状又は十字状 に交差する部分にスペーサを吐出させることが好まし い。この図2の例では、長方形の画素が上下左右に繰り 返して配置されている。すなわち、遮光膜の線が格子状 に上下左右に夫々一直線に設けられている。この遮光膜 が十字状に交差する部分に、スペーサが配置されること が好ましい。インクジェット法を用いれば、この部分近 傍にスペーサを配置する制御は容易である。

【0031】図2の場合、上記のSTNLCDを例に取 れば、インクジェットヘッドを図2の左右方向に走査す るようにすれば、インクジェットヘッドのノズルのピッ チは306μmでよい。このため、少ないノズルでスペ ーサの配置ができ、生産性が良い。このノズル数が少な いことは、吐出不良が生じる可能性が減ることにもな り、歩留りも向上する。

【0032】 すなわち、インクジェットヘッドとしてノ ズルのピッチを306μmとしたインクジェットヘッド を用い、そのインクジェットヘッドを画素の短辺方向 に、すなわち、図2の左右方向に走査してスペーサを吐 出させることができる。

【0033】なお、この場合インクジェットヘッドとし てノズルのピッチを306μmに固定したインクジェッ トヘッドを用いてもよく、それよりも長いピッチのもの を用いて、インクジェットヘッドを走査方向に対して傾 斜して配置して走査するようにしてもよい。

【0034】本発明では、このスペーサを吐出する際 に、60℃以上に基板を加熱しておく。これは、インク 溶媒として、沸点が高く乾燥があまり速くない溶媒を使 用できるためである。基板を加熱しておくことにより、 吐出されたスペーサ入りのインクは、用いている溶媒の 沸点が高くても速やかに乾燥する。しかも、インクジェ ットヘッドのノズル近傍で溶媒が減少してスペーサ吐出 不良を生じる危険も少ない。

【0035】本発明では、沸点が100℃以上の溶媒の インクを用いるので、この基板の加熱温度は、60℃以 上にされる。この溶媒の沸点は、混合溶媒とされる場合 10 には、原則全ての溶媒の沸点が100℃以上とされる。 もっとも、ごく少量、たとえばインクの5wt%未満の 量使用されたり、添加剤的に使用される物質については 沸点が100℃未満の物質が含まれていてもよい。

【0036】本発明では、溶媒の沸点を100℃以上と することにより、インクジェットヘッドのノズル近傍で 溶媒が揮発して減少することによるスペーサ吐出不良の 可能性が大きく低減する。このため、長時間の安定した 吐出が可能になる。

【0037】さらに、基板の加熱温度は、60℃以上で あってインクジェットに使用する溶媒の各溶媒の沸点に 対して、-40℃~130℃に加熱すれば、よりその効 果が大きい。また、このインクとして、常温での表面張 力が $35\sim50$ d y n/c mのインクを用いることが、 常温でのインクジェットの安定性からみて好ましい。こ れにより、長時間吐出を継続しても、吐出不良を生じに くく、生産性が高い。

【0038】また、インクの常温での表面張力が35~ 50dyn/cmの範囲とすることにより、単に溶媒の 沸点を100℃以上とした場合に比して、さらに安定し 30 た吐出時間を長くすることができる。

【0039】この溶媒としては、上記の特性を満足する ものであれば使用できるが、有機溶媒としては、たとえ ばエチレングリコール、エチレングリコールモノメチル エーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等が 好ましく例示される。また、複数混合して用いる場合に は、全ての溶媒の沸点が100℃以上のものを用いる。

【0040】また、本発明では、このインクは有機溶媒 のみでも使用可能ではあるが、基本的には水をベースと することが好ましく、水にこのような有機溶媒を混合し て用いる。水と有機溶媒との重量比率は水/有機溶媒= 95/5:50/50程度で乾燥速度や吐出性を考慮し て適宜実験的に定めればよい。

【0041】スペーサとそれ以外のインクとの比率は、 インクジェットヘッドのノズルから吐出可能な範囲で適 宜設定されればよい。これはスペーサの径によっても変 わるが、通常0.05~5重量%程度とされる。

【0042】なお、このスペーサを混ぜたインクは、ス ペーサ、有機溶媒、水の他に、スペーサを基板面に接着 するのに用いられる接着剤、分散性を向上する分散剤等 ジェット法でスペーサを吐出するために用いる吐出液の 50 を添加していてもよい。これらを混合した場合には、そ

の混合溶媒の表面張力が35~50dyn/cmとなる ようにすることが好ましい。なお、本発明でインクと称 しているのは、インクジェット法で吐出する材料をイン クと称しているのであり、組成中に着色剤が混合されて いるか否かは問わない。

【0043】本発明のスペーサ吐出方法は、スペーサを 散布する用途に用いられ、各種表示素子やタッチスイッ チ等に使用可能であるが、液晶表示素子に好適である。 特に、画素間に遮光膜を配置した液晶表示素子の製造に 好適である。以下、液晶表示素子の製造に応用した例に 10 ついて説明する。

【0044】液晶表示素子の基板としては、電極が設け られただけの基板、その上に配向膜が形成された基板、 カラーフィルタや遮光膜が形成された基板、TFT等の 能動素子が形成された基板、さらにそれらの部材が複合 して形成された基板が使用できる。

【0045】液晶表示素子の場合、ポリイミドに代表さ

れる非親水性の有機樹脂系の配向膜を用いることが多 い。この場合、スペーサと一緒にされる溶液は、極力表 面張力が高い水を多く含むものとすることが好ましい。 【0046】液晶表示素子は2枚の基板を重ね合わせて 形成される。このため、通常は一方の基板に本発明のス ペーサがインクジェット法で配置される。そして他方の 基板と重ね合わせて液晶表示素子を作製する。スペーサ を吐出する基板は、位置合わせの点からは、遮光膜が形

成された側の基板とすることが好ましい。

[0047]

【実施例】例1~例3(実施例、比較例)スペーサ吐出 装置として、図1に示すような装置を使用し、その監視 のためにCCDカメラとファイバースコープ光源とを設 30 けた。基板として、12.1インチSVGAサイズのカ ラーフィルタ基板を準備した。このカラーフィルタ基板 はガラス基板の上にクロム系の遮光膜及びカラーフィル タを形成し、樹脂の絶縁膜を形成し、ITOによる透明 導電膜をパターニングし、その上にポリイミドの配向膜 を形成したものとした。

【0048】インクジェット法で吐出するスペーサ入り インクとして、水/エチレングリコールモノブチルエー テル (EGMBE) = 90/10 (重量比) とした。水 テルの沸点は171℃であった。この混合溶媒の表面張 力は45.4dyn/cmであった。

【0049】この溶媒に、4 m径のプラスチック製の 球形スペーサを0.5 w t %混合してインクとし、イン クジェット法により、図2のように遮光膜の交差する点 近傍に夫々5個のスペーサが付着するように吐出を行っ た。この際の基板を、170℃(例1)、100℃(例 2)、常温(例3)に保って、吐出を行った。この吐出 の安定性は基板温度に関係無く、長時間吐出が可能であ った。吐出寿命(安定吐出が継続する時間)は、例1、 例2、例3ともインクが同じなので同等であり、代表し て例1を表1に示す。

【0050】カラーフィルタ基板に対向する基板とし て、ガラス基板の上にITOによる透明導電膜をパター ニングし、その上にポリイミドの配向膜を形成したもの を準備した。これらの2枚の基板を配向膜側が対向する ように配置し、周辺をシール材でシールして、液晶を注 入してカラーSTNLCDを作成した。この基板加熱温 度を変えた基板を用いて、液晶表示素子とした際の液晶 の比抵抗を測定した結果を表2に示す。表2において、 「〇」は比抵抗が 10^{-10} Ω c m以上、「 Δ 」は比抵抗 が10⁻⁹Ωcm台、「×」は比抵抗が10⁻⁹Ωcm未満 を示す。

【0051】この結果、基板を常温で保持した例では、 比抵抗がかなり低くなり、顕微鏡で観察した場合、約6 20 0μmほどの直径でムラになって見える状況であった。 これは、溶媒の揮発が遅れたために、配向膜が汚染また は配向状態に悪影響を生じたためと思われる。

【0052】例4~10(実施例、比較例)インク組成 (スペーサ以外の) を変更して、吐出の安定性を吐出寿 命(時間)を測定した結果を、表1に示す。なお、表1 においてインク組成の溶媒の各略号の意味は以下の通り であり、表面張力はインク組成の表面張力(dyn/c m) を示す。また、例8及び例9のインク組成の界面活 性剤(ドデシルベンゼンスルホン酸)は溶媒ではなく、 表面張力を調整する目的で使用されている添加剤であ

【0053】 IPA: イソプロピルアルコール (沸点8 2. 3°C)

EG:エチレングリコール (沸点197℃)

EGMBE:エチレングリコールモノブチルエーテル (沸点171℃)

EGMME:エチレングリコールモノメチエーテル (沸 点124℃)

【0054】この結果からも明らかなように、100℃ の沸点は100℃、エチレングリコールモノブチルエー 40 以上の溶媒を用いたインクを用いることにより吐出寿命 が長くなり、生産性が向上する。特に、常温での表面張 力を35~50dyn/cmのインクを用いることによ り、著しく長くできる。

[0055]

【表1】

9

10	
吐出寿命	

例		インク組成(重量比)	表面張力	吐出寿命
1	実施例	水/EGMBE=90/10	45. 2	11. 5
4	比較例	水/IPA=30/70	_	0.5
5	比較例	水/IPA=80/20	24. 3	1. 2
6	実施例	水/EG=90/10	47. 2	15.0
7	実施例	水/EGMME=90/10	43.1	8.7
8	実施例	水/界面活性剤=99.8/0.2	45. 2	6.7
9	実施例	水/界面活性剤=98/2	25.3	3. 1
10	実施例	水=100	68.5	3. 0

[0056]

【表 2 】

例		基板加熱	比抵抗
1	実施例	170℃	0
2	実施例	100℃	Δ
3	比較例	25℃	×
	İ		

[0057]

【発明の効果】本発明のスペーサ吐出方法によれば、沸 点が100℃以上の溶媒とスペーサとを混合したインク を用い、スペーサを散布する基板温度を60℃以上に加 熱しながら、スペーサを散布するので、インクジェット 法によるスペーサの吐出寿命、すなわち連続生産時間が 長くすることができ、生産性が高くなる。

【0058】また、それにもかかわらず、基板を加熱し ているので、溶媒の揮発が速やかに行われ、液晶表示素 30 11:画素 子の配向膜等への悪影響が少ない。特に、粘性が高く、 特定の表面張力のインクを用いることにより、吐出した スペーサが移動しにくく、スペーサを所定の位置に配置

しやすい。

【0059】これにより、その基板上の遮光膜部分にス ペーサを多く配置することができ、表示に使用される画 素内にほとんどスペーサが配置されないので、光漏れが 減少し、コントラスト比が向上する。本発明は、本発明 の効果を損しない範囲内で、種々の応用が可能である。

【図面の簡単な説明】

20 【図1】本発明に用いるスペーサ吐出装置の代表例の正 面図。

【図2】本発明におけるスペーサを吐出した基板の平面 図。

【符号の説明】

1:インクジェットヘッド

2:ガイドレール

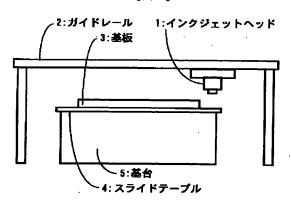
3:基板

4:スライドテーブル

5:基台

12: 遮光膜 13:スペーサ

【図1】



【図2】

